



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001246863 A**(43) Date of publication of application: **11.09.01**

(51) Int. Cl.

**B41M 5/30**  
**B41M 5/26**
(21) Application number: **2000130871**(22) Date of filing: **28.04.00**(30) Priority: **28.12.99 JP 11374885**(71) Applicant: **SANKO CHEM CO LTD**
(72) Inventor: **ODA SHIGERU**  
**KAWABATA EIJI**  
**TAKAGUCHI MASAYUKI**  
**MORI TAKAAKI**

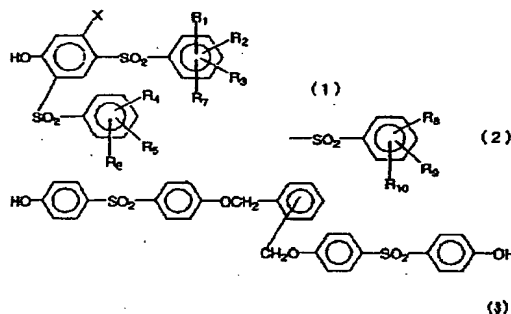
(54) **DEVELOPER COMPOSITION FOR  
HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL, AND  
THE HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat-sensitive recording developer composition of high sensitivity, generating little texture fog, having superior storage stability for a recorded image, in particular, superior resistance to humidity, resistance to heat and resistance to plasticizer.

**SOLUTION:** The developer composition of the heat-sensitive recording material is composed of mixture composed of at least one kind selected out of a sulfonyl compound represented by formula (1) or out of its polyvalent metal salt and one kind out of the sulfonyl compound represented by formula (3). In formula (1), X represents a hydrogen atom and an alkyl group, R1-R3 represent a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group or a cycloalkyl group, R4-R6 and R8-R10 represent a hydrogen atom, a halogenated atom, an alkyl group or a cycloalkyl group and R7 represents a hydrogen atom and formula (2).


**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-246863

(P2001-246863A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

ページ数 (参考)

B 4 1 M 5/30

B 4 1 M 5/18

1 0 8

2 H 0 2 6

5/26

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-130871 (P2000-130871)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(31) 優先権主張番号 特願平11-374885

(32) 優先日 平成11年12月28日 (1999.12.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000144290

株式会社三光開発科学研究所

大阪府茨木市五日市1丁目10番24号

(72) 発明者 小田 茂

大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 株式

会社三光開発科学研究所内

(72) 発明者 川端 英二

大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 株式

会社三光開発科学研究所内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

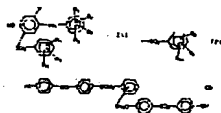
(54) 【発明の名称】 感熱記録材料用顔色剤組成物及び感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度でしかも地肌かぶりが殆どなく、記録像の保存安定性とりわけ耐湿性、耐熱性及び耐可塑剤性に優れた感熱記録顔色剤組成物を提供することにある。

【解決手段】 顔色剤が式 (1) で示されるスルホニル化合物又はその多価金属塩から選ばれる少なくとも一種と、式 (3) で示されるスルホニル化合物から選ばれる少なくとも一種との混合物からなる感熱記録材料用顔色剤組成物。

【化1】

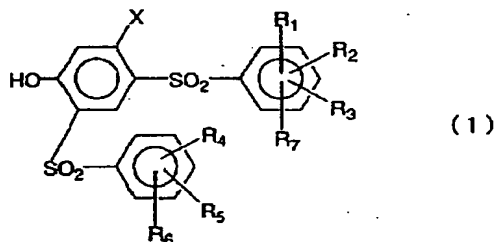


(式中、Xは水素原子、アルキル基、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、R<sub>4</sub>~R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>~R<sub>10</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、R<sub>7</sub>は水素原子、式 (2) を表す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与性塩基性染料前駆体と電子受容性顔色剤との顔色反応を利用した感熱記録層中の顔色剤として、一般式(1)

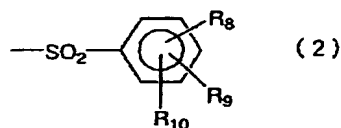
【化1】



〔式中、Xは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、R1、R2及びR3は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数3～6のシクロ

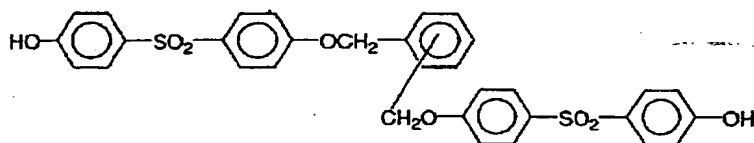
ロアルキル基を表し、R4、R5及びR6は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数3～6のシクロアルキル基を表し、R7は水素原子又は一般式(2)を表す〕

【化2】



〔式中、R8、R9及びR10は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数3～6のシクロアルキル基を表す〕〕で示されるスルホニル化合物又はその多価金属塩から選ばれる少なくとも一種と、一般式(3)

【化3】



で示されるスルホニル化合物から選ばれる少なくとも一種との混合物からなることを特徴とする感熱記録材料用顔色剤組成物。

【請求項2】 一般式(1)で示されるスルホニル化合物又はその多価金属塩から選ばれる少なくとも一種と、一般式(3)で示されるスルホニル化合物から選ばれる少なくとも一種との混合比が90:10～10:90(重量比)である請求項1に記載の感熱記録材料用顔色剤組成物。

【請求項3】 一般式(1)で示されるスルホニル化合物が2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノールである請求項1又は2に記載の感熱記録材料用顔色剤組成物。

【請求項4】 一般式(3)で示されるスルホニル化合物がα,α'-ビス〔4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-p-キシレンである請求項1～3のいずれかに記載の感熱記録材料用顔色剤組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の顔色剤組成物を感熱記録層中に含有してなることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の顔色剤組成物が感熱記録層中に、更に増感剤として、β-ナフチルベンジルエーテル、ステアリン酸アミド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-ジ(p-メチルベンジル)、シュウ酸-ジ(p-クロロベンジル)、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン及び1,2-ビス(フェノキシ)エタンかななる群より選ばれる少なくとも一種を

含有する請求項5に記載の感熱記録材料。

【請求項7】 前記増感剤が、β-ナフチルベンジルエーテル、ステアリン酸アミド、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン及び1,2-ビス(フェノキシ)エタンかななる群より選ばれる少なくとも一種である請求項6に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のスルホニル化合物の混合物及び該混合物の用途に関し、更に詳しくは、該混合物を感熱記録材料の顔色剤とし、更に特定の増感剤を使用した場合、高感度でしかも地肌かぶりが殆どなく、記録像の保存安定性、とりわけ耐湿性、耐熱性及び耐可塑性性に優れた記録特性を与える、スルホニル化合物の混合物及び該混合物と特定の増感剤とを組合せた感熱記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より塩基性染料前駆体と電子受容性顔色剤との熱発色反応を利用した感熱記録材料はよく知られている。中でも、顔色剤として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンがよく知られている(例えば、特公平3-54655号公報等)。

【0003】しかしながら、これらを使用した感熱記録材料は、発色像の保存安定性、特に耐湿性、耐熱性及び耐可塑性性について更に改良が求められていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度でしかも地肌かぶりが殆どなく、記録像の保存安定性とりわけ耐湿性、耐熱性及び耐可塑剤性に優れた記録特性を与えることのできる感熱記録材料用顕色剤組成物を提供することにある。

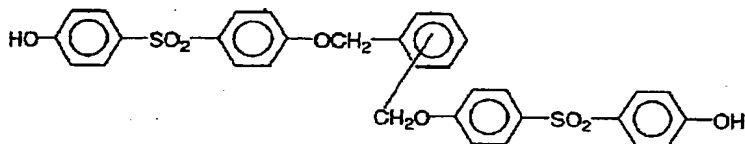
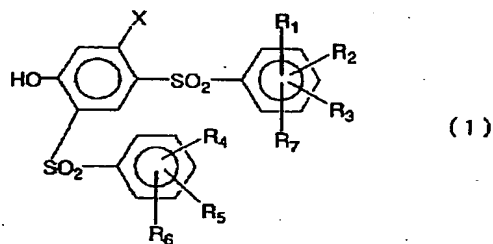
【0005】本発明の別の目的は、上記感熱記録顕色剤組成物を感熱記録層中に有し、高感度で、かつ高保存性の感熱記録材料を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、電子供与性塩基性染料前駆体と電子受容性顕色剤との顕色反応を利用した感熱記録層中に用いられる顕色剤として、一般式(1)

## 【0007】

## 【化4】



【0013】で示されるスルホニル化合物から選ばれる少なくとも一種との混合物からなることを特徴とする感熱記録材料用顕色剤組成物が提供される。

【0014】また、本発明に従って、上記感熱記録顕色剤組成物を感熱記録層中に有する感熱記録材料が提供される。

【0015】本発明における一般式(1)、(2)で示されるスルホニル化合物で、アルキル基としては、メチル基、エチル基及びプロピル基等が挙げられ、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

## 【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

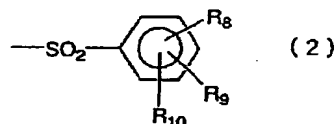
【0017】本発明に係わる一般式(1)で示される化合物の具体的な例としては、以下のような化合物を挙げることができる。

【0018】(1) 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、(2) 2, 4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)フェノール、(3) 2, 4-ビス(4-エチルフェニルスルホニル)フェノール、(4) 2,

【0008】〔(式中、Xは水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表し、R1、R2及びR3は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数3~6のシクロアルキル基を表し、R4、R5及びR6は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数3~6のシクロアルキル基を表し、R7は水素原子又は一般式(2)を表す)〕

## 【0009】

## 【化5】



【0010】(式中、R8、R9及びR10は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数3~6のシクロアルキル基を表す)〕

【0011】で示されるスルホニル化合物又はその多価金属塩から選ばれる少なくとも一種と、一般式(3)

## 【0012】

## 【化6】

## (3)

4-ビス(4-イソプロピルフェニルスルホニル)フェノール、(5) 2, 4-ビス(2, 5-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(6) 2, 4-ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(7) 2, 4-ビス(3, 4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(8) 2, 4-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)フェノール、(9) 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(10) 2, 4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(11) 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(12) 2, 4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(13) 2-(4-メチルフェニルスルホニル)-4-(フェニルスルホニル)フェノール、(14) 2-(4-エチルフェニルスルホニル)-4-(フェニルスルホニル)フェノール、(15) 2-(2, 5-ジメチルフェニルスルホニル)-4-(フェニルスルホニル)フェノール、(16) 2-(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)-4-(フェニルスルホニル)フェノール、(17) 2-(3, 4-ジメチルフェニルスルホニル)-4-(フェニルスルホニル)フェノール、(1

8) 2-(4-クロロフェニルスルホニル)-4-(フェニルスルホニル)フェノール、(19) 2-(フェニルスルホニル)-4-(4-メチルフェニルスルホニル)フェノール、(20) 2-(フェニルスルホニル)-4-(4-エチルフェニルスルホニル)フェノール、(21) 2-(フェニルスルホニル)-4-(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(22) 2-(フェニルスルホニル)-4-(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(23) 2-(フェニルスルホニル)-4-(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(24) 2-(フェニルスルホニル)-4-(4-クロロフェニルスルホニル)フェノール、(25) 4,4'-ジヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)ジフェニルスルホン及び(26) 4,4'-ジヒドロキシ-5,5'-ビス(フェニルスルホニル)ジフェニルスルホン。これらの化合物のうち好ましいものは、(1)、(2)、(5)、(9)、(10)、(11)、(13)、(25)及び(26)等である。更に、特に好ましいものは、(9)の2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノールである。

【0019】上記化合物の多価金属塩において、金属としては、亜鉛、マグネシウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル及びチタンが好ましく、それらのうち、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ニッケル及びチタンが特に好ましい(特開平8-269000号公報参照)。

【0020】また、本発明に係わる一般式(3)で示される具体的な例としては、以下の化合物を挙げることができる。

【0021】 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-p-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-m-キシレン及び $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-o-キシレン(特開平7-149713号公報参照)。

【0022】これらのうち特に好ましいものは、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-p-キシレンである。

【0023】従って、一般式(1)と一般式(3)の混合組成物からなる顕色剤組成物のうち好ましいものは、一般式(1)の(1)、(2)、(5)、(9)、(10)、(11)、(13)、(25)及び(26)等のうち少なくとも一種と $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-p-キシレンとの混合組成物である。更に、特に好ましいものは、(9)の2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノールと $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-p-キシレンと

の混合組成物である。

【0024】次に、顕色剤として本化合物を組合せて使う方法を詳しく述べる。

【0025】(1)組合せる化合物の数は、2以上であるが、あまり多いとはん雑になり、2ないし3が最も好ましい。

【0026】(2)一般式(1)で示される化合物又は多価金属塩と、一般式(3)で示されるスルホニウム化合物との組合せの混合比(重量比)は、90:10~10:90が好ましく、より好ましくは75:25~25:75である。

【0027】(3)配合調製方法は、(a)それぞれの化合物をそれぞれ粉碎したものを所望の比率で混合調製する方法、(b)粉碎時に、所望の比率で投入し混合粉碎する方法、(c)予め熔融混合し、冷却固化させるか又は、溶剤を用い再結晶法により所望の比率に調製したものを粉碎する方法、等のいずれを用いてもよい。

【0028】なお、顕色剤として用いる該多価金属は、一般式(1)で示される化合物と、亜鉛、マグネシウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル及びチタン等の多価金属の水溶性塩とから別途製造して使用することも、感熱発色層中に一般式(1)で示される化合物と、上記した多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩及び硫酸塩等とを共存せしめることにより目的を達成することも可能である。また、顕色剤として本混合物を使用する総量は、塩基性染料100重量部に対し50~600重量部が好ましく、より好ましくは100~400重量部である。

【0029】次に、増感剤としては、含窒素化合物、エステル化合物、炭化水素化合物、エーテル化合物及びスルホン化合物等が例示される。中でも、 $\beta$ -ナフチルベンジルエーテル、ステアリン酸アミド、4-ベンジルオキシ安息香酸ベンジルエステル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-ジ-(p-メチルベンジル)、シュウ酸-ジ-(p-クロロベンジル)、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、4-ベンジルビフェニル、m-ターフェニル、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(フェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、ジフェニルスルホン、3,3',4,4'-テトラメチルジフェニルエタン、p-トリルビフェニルエーテル、ビス(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1-(2-ナフチルオキシ)-2-フェノキシエタン、ステアリン酸エチレンビスアミド、テレフタル酸ジブチル及びテレフタル酸ジベンジル等が代表的なものとして例示される。

【0030】これらのうち好ましいものは、 $\beta$ -ナフチルベンジルエーテル、ステアリン酸アミド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-ジ-(p-メチルベンジル)、シュウ酸-ジ-(p-クロロベンジル)、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(フェ

ノキシ)エタン及び1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタンである。更に、特に好ましいものは、 $\beta$ -ナフチルベンジルエーテル、ステアリン酸アミド、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン及び1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタンである。

【0031】これらの増感剤は、単独で用いても、あるいは2種以上混合してもよい。更に、これらの増感剤の使用量は、塩基性染料100重量部に対し、20~800重量部が好ましく、より好ましくは50~400重量部である。

【0032】次に、本発明に係わる各記録材料について述べる。

【0033】塩基性染料としては、トリアリールメタン系化合物、ジアリールメタン系化合物、ピリジン系化合物、スピロ系化合物、ローダミン-ラクタム系化合物、フルオラン系化合物、インドリルフタリド系化合物及びフルオレン系化合物等が例示される。中でも、3-N, N-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソペンチル-N-エチル)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチル-6-クロロ-7-アニリノフルオラン及びクリスタルバイオレットラクトン等が代表的なものとして例示される。これらの塩基性染料は単独で用いても、あるいは発色画像の色調の調整や多色感熱記録材料を得るなどの目的で二種類以上混合してもよい。

【0034】顔料としては、一般的に感熱記録体に用いられる顔料、例えば、カオリン、シリカ、非晶質シリカ、焼成カオリン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、硫酸バリウム及び合成ケイ酸アルミニウム等の無機系微粉末、ステレン-メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂及び尿素-ホルマリン樹脂等の有機系樹脂微粉末等と共存せしめてもよい。これら顔料の使用量は、塩基性染料100重量部に対し、10~2000重量部が好ましく、より好ましくは20~1000重量部である。

【0035】金属セッケンとしては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム及びステアリン酸アルミニウム等が例示される。

【0036】更に、ワックスとしては、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ろう、みつろう、ラノリン、モンタンワックス、カルナバワックス、セレスンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス及び牛脂や椰子油等の天然ワックス、更にはポリエチレンワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス及び牛脂や椰子油等の天然ワックス、ポリエチレンワックス、モンタンワッ

クス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、ステアリン酸等の誘導体並びにフィシャー・トロブシュワックス等を挙げることができる。これらは、単独あるいは混合して使用してもよい。

【0037】界面活性剤としては、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩及びラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩等が例示される。

【0038】分散剤としては、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルアルコール(各種の酸化度、pH及び重合度のもの)、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミド、でんぷん及びスチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩等が例示される。

【0039】必要に応じ、耐水性改良剤として、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン及び4-ベンジルオキシ-4'-2, 3-プロポキシジフェニルスルホン等を用いてもよい。また更に、耐光性改良剤として、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]及びマイクロカプセル化された2-(2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0040】本発明に係わる感熱記録層は、公知の方法により製造することができ、何ら特殊な方法を採用する必要はない。例えば、塩基性染料、顕色剤、増感剤、ワックス、顔料及び金属セッケン等を界面活性剤、消泡剤及び分散剤を含む水性媒体中で、ボールミル及びサンドミル等の手段により通常5 $\mu$ m以下、好ましくは1.5 $\mu$ m以下の粒径にまで粉碎・分散させて各塗液を調製することができる。更に、その感熱記録層は、従来より公知の技術に従って形成することができ、形成方法は特に限定されるものではない。例えば、感熱記録層用の塗液を支持体面上にエアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、ロッドコーター、グラビアコーター、カーテンコーター及びワイヤーバー等の適当な塗布装置で塗布し、乾燥して記録層を形成することができる。塗液の塗布量に関しても特に限定するものではなく、支持体面に対し、一般に乾燥重量で0.5~50g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは1.0~20.0g/m<sup>2</sup>の範囲である。支持体としては、紙、プラスチックシート及び合成紙等が用いられる。また、更に保存性等を高める目的で、感熱記録層の上に、保護層を設

けてもよい。

【0041】更に、発色感度を高めるために、下塗り層を設けてもよい。下塗り層の材料は、主として顔料もしくは有機中空粒子と接着剤からなる。顔料としては、焼成カオリン、炭酸マグネシウム、無定型シリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、尿素-ホルマリン樹脂フィラー等が挙げられる。また、有機中空粒子としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリルニトリル及びスチレン等の単量体もしくは共重合体の樹脂が挙げられる。更に、接着剤としては、ゼラチン、ガゼイン、デンプン及びその誘導体、メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、メトキシセルローズ、完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アルリルアミド-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合等の水溶性高分子及びスチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル系樹脂等の疎水性高分子が挙げられる。更に、下塗り層の形成は、特に制限されるものではなく、例えば、先に述べた感熱記録層と同様にして形成することができる。

【0042】また、更に保存性を高める目的で、感熱記録層の上に保護層を設けてもよい。かかる保護層は、成膜性を有する接着剤及び顔料等を主成分とし、必要に応じて紫外線吸収剤等を用いてもよい。

【0043】成膜性を有する接着剤として、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール及びジアセトン変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。一方、顔料及び紫外線吸収剤は、先に述べた感熱記録層のものを用いてもよい。

【0044】保護層の形成も特に制限されるものではなく、例えば、先に述べた感熱記録層と同様にして成形することができる。

【0045】なお、感熱記録体において、必要に応じて、支持体の裏面側にも保護層を設けたり、天然ゴム、アクリル樹脂系の粘着剤、スチレンイソプレンブロックポリマー及び二液架橋形アクリル樹脂系の粘着剤を主成分とする粘着層を設けたり、あるいは各層の塗布後にスーパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施すこともできる。

【0046】

【実施例】以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。

【0047】（実施例1）

<塩基性染料分散液の調製> 3-N, N-ジブチルアミ

ノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30grを、濃度5%ポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ社製）水溶液70gr中でサンドグラインダー（イガラシ機械社製 TSG4H）を用いて粉碎して、平均粒径1.0 $\mu$ mの塩基性染料分散液を調製した。

【0048】<増感剤分散液の調製> 1, 2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン30grを、濃度5%ポリビニルアルコール（PVA-117）水溶液70gr中でサンドグラインダーを用いて粉碎して、平均粒径1.0 $\mu$ mの増感剤分散液を調製した。

【0049】<顕色剤分散液の調製>

【顕色剤-1】 2, 4-ビス（2, 5-ジメチルフェニルスルホニル）フェノール30grを、濃度5%メチルセルローズ（商品名：メトローズ60SH-03、信越化学工業社製）水溶液70gr中でサンドグラインダーを用いて粉碎して平均粒径1.0 $\mu$ mの顕色剤-1の分散液を調製した。

【0050】【顕色剤-2】 次に、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス〔4-（p-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ〕-p-キシレン30grを、濃度5%メチルセルローズ水溶液70gr中でサンドグラインダーを用いて粉碎して平均粒径1.0 $\mu$ mの顕色剤-2の分散液を調製した。

【0051】<顔料分散液の調製> 炭酸カルシウム（商品名：ユニバー70、白石工業社製）30gr、水69gr及び濃度40%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液1.0grを回転数5000rpmのホモジナイザー（特殊機化社製 TKホモディスパーL型）で5分間攪拌して、顔料分散液を調製した。

【0052】<滑剤分散液の調製> モンタンワックス（商品名：ワックスkp、ヘキストジャパン社製）30grに、濃度5%変性ポリビニルアルコール（商品名：PVA-205、クラレ社製）水溶液70grを加え、94℃で溶融させ、ホモジナイザーにて10000rpmで攪拌粉碎し、平均粒径1.0 $\mu$ mの滑剤分散液を調製した。

【0053】<感熱記録層塗布液の調製> 上記の塩基性染料分散液3.6gr、増感剤分散液7.2gr、顕色剤-1の分散液3.6g、顕色剤-2の分散液3.6gr、顔料分散液7.2gr、滑剤分散液1.8grを用い、次に濃度5%ポリビニルアルコール（PVA-117）水溶液21.6grを混合して、感熱記録層塗布液を得た。

【0054】<感熱記録紙の作製> 紙支持体面上に、乾燥後の感熱記録層重量が5gr/m<sup>2</sup>となるように、ワイヤーバーを用いて感熱記録層塗布液を塗布し、60℃のオーブン中で乾燥後、平滑度200秒（ベック法）となるようにカレンダー処理した。

【0055】（実施例2） 実施例1の増感剤1, 2-ビス

ス(3-メチルフェノキシ)エタン30grに代えて1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン30grを用い同様にして操作して得られた増感剤分散液7. 2grを用い、一方、顕色剤-1の顕色剤2, 4-ビス(2, 5-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール30grに代えて2, 4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノール30grを用い、同様にして操作して得られた顕色剤分散液3. 6grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0056】(実施例3) 実施例1の顕色剤-1の顕色剤2, 4-ビス(2, 5-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール30grに代えて2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール30grを用い同様にして操作して得られた増感剤分散液3. 6grを用い、更に、実施例1の滑剤分散液の滑剤モンタンワックス30grに代えてステアリン酸アルミニウム30grを用い、130℃の加圧溶融下で同様にして操作して得られた滑剤分散体1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0057】(実施例4) 実施例1の顕色剤-1の顕色剤2, 4-ビス(2, 5-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール30grに代えて2, 4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)フェノール30grを用い、一方、顕色剤-2の顕色剤 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-p-キシレン30grに代えて $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-m-キシレン30grを用い、同様にして操作して得られた顕色剤分散液3. 6grを用い、更に実施例1の滑剤分散液1. 8grに代えてステアリン酸亜鉛エマルジョン濃度30%のハイドリンZ-7(中京油脂社製の商品名)1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0058】(実施例5) 実施例1の顕色剤-1の分散液3. 6grに代えて実施例2の顕色剤-1の分散液3. 6grを用い、次に、実施例1の顕色剤-2の分散液3. 6grに代えて実施例4の顕色剤-2の分散液3. 6grを用い、更に実施例1の滑剤分散液1. 8grに代えてハイドリンZ-7分散体1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0059】(実施例6) 実施例1の顕色剤-1の分散液3. 6grに代えて実施例2の顕色剤-1の分散液5. 0grを用い、次に、実施例1の顕色剤-2の分散液3. 6grに代えて同分散液2. 2grを用い、更に実施例1の増感剤分散液7. 2grに代えて実施例2の増感剤分散液7. 2grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0060】(実施例7) 実施例1の顕色剤-1の分散液3. 6grに代えて同分散液5. 0grを用い、次

に、実施例1の顕色剤-2の分散液3. 6grに代えて実施例5の顕色剤-2の分散液2. 2grを用い、更に実施例1の滑剤分散液1. 8grに代えてハイドリンZ-7分散体1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0061】(実施例8) 増感剤として、実施例1の増感剤1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン30grを $\beta$ -ナフチルベンジルエーテル30grに代えて同様にして操作し、得られた増感剤分散液7. 2grを用い、次に、顕色剤として、実施例1の顕色剤-1の分散液3. 6grに代えて実施例2の顕色剤-1の分散液5. 0gr、及び実施例1の顕色剤-2の分散液3. 6grに代えて同分散液2. 2grを用い、更に滑剤として実施例1の滑剤分散液1. 8grに代えてハイドリンZ-7分散体1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0062】(実施例9) 増感剤として、実施例1の増感剤1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン30grに代えてシュウ酸-ジ-(p-メチルベンジル)15grとシュウ酸-ジ-(p-クロロベンジル)15grの混合物を用いて同様にして操作し、得られた増感剤分散液7. 2grを用い、次に、顕色剤として、実施例1の顕色剤-1の分散液3. 6grに代えて実施例2の顕色剤-1の分散液2. 9gr、及び実施例1の顕色剤-2の分散液3. 6grに代えて同分散液3. 4grを用い、更に滑剤として実施例1の滑剤分散液1. 8grに代えてハイドリンZ-7分散体1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0063】(実施例10) 顕色剤として、実施例1の顕色剤-1の分散液3. 6grに代えて実施例2の顕色剤-1の分散液5. 8gr、及び実施例1の顕色剤-2の分散液3. 6grに代えて同分散液7. 4grを用い、更に滑剤として実施例1の滑剤分散液1. 8grに代えてハイドリンZ-7分散体1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0064】(実施例11~13) 実施例8の増感剤分散液の調製において、増感剤 $\beta$ -ナフチルベンジルエーテル30grを以下の増感剤に代えて得られた増感剤分散液7. 2grを用いた以外は、実施例8と同様にして操作した。

【0065】(実施例11) 増感剤 $\beta$ -ナフチルベンジルエーテル30grの代わりに4-ベンジルビフェニル30grを用いた。

【0066】(実施例12) 増感剤 $\beta$ -ナフチルベンジルエーテル30grの代わりにm-ターフェニル30grを用いた。

【0067】(実施例13) 増感剤 $\beta$ -ナフチルベンジルエーテル30grの代わりにジフェニルスルホンを用いた。

【0068】(比較例1) 顕色剤として、実施例1の顕



色剤-1の顕色剤2, 4-ビス(2, 5-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール30grに代えて2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン30grを用い、同様にして操作して得られた顕色剤分散液7. 2grを用い、実施例1の顕色剤-2の分散液は用いなかった。更に、増感剤として、実施例1の増感剤分散液7. 2grに代えて実施例2の増感剤分散液7. 2grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0069】(比較例2) 顕色剤として、実施例1の顕色剤-1及び顕色剤-2に代えて比較例1の顕色剤分散液7. 2grを用い、更に滑剤として実施例1の滑剤分散液1. 8grに代えてハイドリンZ-7分散体1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0070】(比較例3) 顕色剤として、実施例1の顕色剤-1の分散液は用いず、顕色剤-2の分散液7. 2grを用い、次に滑剤として実施例1の滑剤分散液1. 8grに代え、ハイドリンZ-7分散体1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0071】(比較例4) 増感剤として、実施例1の増感剤分散液7. 2grに代えて実施例8の増感剤分散液7. 2grを用い、顕色剤として、実施例1の顕色剤-1及び顕色剤-2は用いず、顕色剤-2の顕色剤分散液7. 2grを用い、更に、滑剤として実施例1の滑剤分散液1. 8grに代えてハイドリンZ-7分散体1. 8grを用いた以外は、実施例1と同様にして操作した。

【0072】次に、実施例1~13及び比較例1~4で得られた感熱記録紙を感熱紙発色試験装置<TH-PM D>(大倉電気社製)で感熱ヘッド(KYOCERA, TYPE KJT-256-8MGFI-ASH)1653Ωを用い、印字電圧24V、印字周期1. 4msecで印字テストを行い、次の性能比較試験を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0073】<性能比較試験>

##### (1) 印字濃度及び地肌

マクベス濃度計(マクベス社製、TH-PMD型)を用いて測定した。

##### (2) 耐湿性試験

温度40℃/湿度90%で24時間放置した後の地肌かぶり及び印字濃度をマクベス濃度計で測定した。

##### (3) 耐熱性試験

60℃で24時間放置した後の地肌かぶり及び印字濃度をマクベス濃度計で測定した。

##### (4) 耐可塑性試験

ガラスビンの外周に印字紙を巻きつけ、その上にハイラップV-450(三井東圧化学社製の商品名)を3重に巻きつけ、40℃で3時間放置した後、印字濃度をマクベス濃度計で測定した。

#### 【0074】

##### 【表1】

表1

	初期		耐湿性試験		耐熱性試験		耐可塑性試験
	地肌かぶり	印字濃度	地肌かぶり	印字濃度	地肌かぶり	印字濃度	印字濃度
実施例1	0.06	1.29	0.07	1.24	0.08	1.23	0.95
2	0.06	1.28	0.06	1.24	0.07	1.24	1.05
3	0.07	1.28	0.08	1.25	0.09	1.24	0.98
4	0.06	1.28	0.08	1.23	0.09	1.22	0.98
5	0.06	1.28	0.06	1.23	0.07	1.21	0.99
6	0.06	1.28	0.06	1.25	0.06	1.25	1.02
7	0.06	1.28	0.08	1.23	0.09	1.23	0.99
8	0.06	1.28	0.07	1.24	0.08	1.24	1.01
9	0.06	1.25	0.07	1.21	0.08	1.21	1.10
10	0.06	1.31	0.06	1.28	0.07	1.26	1.01
11	0.07	1.20	0.07	1.15	0.07	1.15	0.80
12	0.07	1.20	0.07	1.15	0.07	1.15	0.85
13	0.07	1.22	0.08	1.17	0.07	1.18	0.87
比較例1	0.07	1.28	0.09	0.70	0.10	0.65	0.10
2	0.07	1.28	0.09	0.77	0.11	0.77	0.10
3	0.06	1.10	0.07	1.02	0.07	1.03	0.99
4	0.06	1.24	0.07	1.20	0.07	0.99	0.68

【0075】以上のように、本発明に係わる感熱記録材料は、発色性に優れ、かつ経時の地肌かぶりが殆どなく、記録像の保存性とりわけ耐熱性、耐湿性及び耐可塑性性に優れ、感熱記録材料として極めてバランスのよいことがわかる。

#### 【0076】

【発明の効果】本発明により高感度で、しかも経時の地肌かぶりが殆どなく、記録像の保存性とりわけ耐熱性、耐湿性及び耐可塑性性に優れた感熱記録材料を提供することが可能となった。

## フロントページの続き

(72)発明者 高口 昌之

大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 株式  
会社三光開発科学研究所内

(72)発明者 森 高章

大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 株式  
会社三光開発科学研究所内

Fターム(参考) 2H026 AA07 BB01 BB25 BB28 BB39

DD02 DD12 DD43 DD45 DD53

FF01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**